

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-014794

(43)Date of publication of application : 20.01.1992

(51)Int.CI.

H05B 33/10
C09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 02-117885

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 08.05.1990

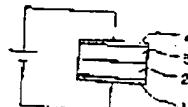
(72)Inventor : MATSUURA MASAHIKE
SHOJI HIROSHI
KUSUMOTO TADASHI

(54) MANUFACTURE OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an organic EL element having little initial deterioration while stabilizing operation by adding an aging process, which impresses voltage consisting of forward voltage or reverse voltage, or of combined waveform of both voltage to organic electroluminescence element, to a manufacturing process of the organic electroluminescence element.

CONSTITUTION: In an organic EL element to be composed of a metal electrode 1 (cathode)/a luminous layer 2/a positive hole implantation layer 3/an ITO electrode 4 (anode), voltage is impressed between anode and cathode to perform aging. As to voltage impression, both of forward voltage and inverse voltage are desirably impressed, further, voltage impression of forward voltage and inverse voltage are to constitutes one time aging and the number of this aging is desirably more than one time. An aging process removes a region generating a leakage current, and positive holes and electrons stored inside the element are removed so that the organic EL element having stable operation and little initial deterioration can be manufactured.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑯ 公開特許公報 (A) 平4-14794

⑮ Int. Cl. 5

H 05 B 33/10
C 09 K 11/06
H 05 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 平成4年(1992)1月20日

Z

8815-3K
7043-4H
8815-3K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

⑯ 特 願 平2-117885

⑯ 出 願 平2(1990)5月8日

⑯ 発明者 松浦 正英 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内
 ⑯ 発明者 東海林 弘 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内
 ⑯ 発明者 楠本 正 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内
 ⑯ 出願人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 ⑯ 代理人 弁理士 渡辺 喜平

明細書

[産業上の利用分野]

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に関し、特に、安定動作を可能とし、初期劣化の少ない有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に関する。

[従来の技術と解決すべき課題]

エレクトロルミネッセンス素子 (EL素子) は、自己発光のため視認性が高く、また完全固体素子であり耐衝撃性に優れるという特徴を有していることから、現在、無機、有機化合物を用いたいろいろな素子が提案され、かつ実用化が試みられている。

これらの素子のうち有機EL素子は、印加電圧を大幅に低下させることができることから、各種の材料素子として開発が進められている。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、上述した有機EL素子は、動作(発光)が安定せず、劣化が激しいため実用性に欠けるという問題がある。すなわち、有機EL素子の劣化は、動作時の発熱に起因する。このよう

1. 発明の名称

有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 陽極と陰極の間に有機化合物からなる発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造工程中に、順電圧もしくは逆電圧、または両電圧の組合せ波形からなる電圧を有機エレクトロルミネッセンス素子に印加するエージング工程を加えたことを特徴とした有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

(2) 陽極と陰極の間に有機化合物からなる発光層を含む有機多層部を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造工程中に、順電圧もしくは逆電圧、または両電圧の組合せ波形からなる電圧を有機エレクトロルミネッセンス素子に印加するエージング工程を加えたことを特徴とした有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

な免熱の大きい領域は、素子作製時に生じた陽極と陰極の間の導電性の高い領域である。さらに、このような領域はリーク電流を増加させる要因ともなるので、発光が不安定になっていた。したがって、有機EL素子の実用化を図るためにには、このような領域の発生防止もしくは除去により、動作の安定化および素子の初期劣化を抑えて高寿命化を図らねばならないという問題がある。

また、無機発光材料を用いたEL素子にてエーティング工程を製造工程に加える技術（例えば、特開昭56-30288号）が提案されているが、この技術は、熱処理により素子に付着した吸着水分を除去することで素子の動作を安定化させる技術である。

このため、この技術を有機EL素子に応用する場合には、有機EL素子全体に対して熱処理を行なわなければならず、有機EL素子全体の劣化を誘発し、適用することができなかった。

本発明は、上記問題点にかんがみてなされたもので、動作の安定化を図れるとともに、初期劣化

の少ない有機EL素子の製造方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の請求項1記載の有機EL素子の製造方法は、陽極と陰極の間に有機化合物からなる発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造工程中に、順電圧もしくは逆電圧、または両電圧の組合せ波形からなる電圧を有機エレクトロルミネッセンス素子に印加するエーティング工程を加えるようにしてあり、また請求項2記載の有機EL素子は、陽極と陰極の間に有機化合物からなる発光層を含む有機多層部を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造工程中に、順電圧もしくは逆電圧、または両電圧の組合せ波形からなる電圧を有機エレクトロルミネッセンス素子に印加するエーティング工程を加えるようにしてある。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、有機EL素子の製造方法に、所定のエーティング工程を加えたものである。

ここで、エーティング工程以外の製造工程は、有機EL素子の製造に用いられる製造工程であれば特に制限されない。また、有機EL素子の製造工程は有機EL素子の層構成によって異なってくるものであり（素子の層構成に関しては、特願平1-068387号等参照）、例えば、発光層以外に正孔注入層や電子輸送層等を設ける場合には、それに応じた製造工程が必要となる。

以下、有機EL素子（陽極／有機多層部／陰極で構成）の製造工程の一例を示すが、本発明はこれによって何ら制限されるものではなく、層構成に応じて製造工程の一部を省略したり、あるいは必要な製造工程を適宜追加することができる。

基板の洗浄工程

有機EL素子は、基板上に作成するのが好ましい。この基板の材料については、特に制限はなく、従来より有機EL素子に慣用されているもの、例えば、ガラス、透明プラスチックあるいは、石英等を用いることができる。

基板の厚さは用途に応じ適宜選択される。また

基板を用いる場合には有機EL素子の製造工程の一部として基板の洗浄工程を加えることが好ましい。

第一の電極の形成工程

次いで、上記基板上に電極（陽極または陰極）を形成する。

電極（陽極または陰極）の形成材料としては、金、アルミニウム、インジウム、マグネシウム、銅、銀等の金属、これらの金属の合金、混合物、特開昭63-295695号公報に開示されている合金、混合物電極、あるいは、ITO（インジウムチノキサイド；酸化インジウムと酸化スズの混合酸化物）、SnO₂（酸化第二スズ）、ZnO（酸化亜鉛）等の透明電極材料等が用いられる。

この際、陽極には、仕事開数の大きい金属または電気伝導性化合物を用いるのが好ましい。陰極には、仕事開数の小さい金属または電気伝導性化合物を用いるのが好ましい。

これらの電極は、少なくとも一方を透明もしくは半透明とすることが、発光の透過率を高める上

で好ましい。電極の厚さは10nm～1μm、特に、200nm以下であることが透過率を高める観点からすると好ましい。

電極は、公知の方法、例えば、蒸着法やスパッタリング法によって形成される。

有機多層部の形成工程

次に、上記のようにして形成した電極上に、有機多層部を形成する。

有機多層部は少なくとも発光層を有し、この有機多層部の構成層としては、発光層／正孔注入層からなる場合、電子輸送層／発光層からなる場合、電子輸送層／発光層／正孔注入層からなる場合等が挙げられる。この有機多層部の構成順序は電極により逆になってもよい。

発光層は、注入機能、輸送機能および発光機能を有する。

ここで、注入機能とは、電界印加時に陽極または正孔注入層より正孔を注入可能とする機能および陰極または電子注入層より電子を注入可能とする機能をいう。

で、しかもピンホールのない膜を得るためにには、蒸着法が好ましい。この蒸着法を採用する場合、その条件は、適宜選択される。

なお、上記有機多層部は、発光層のみの単層構造とすることもできる。

第二の電極(対向電極)の形成工程

次に、上記で形成した有機多層部の上に対向電極を形成する。

電極の形成材料、形成方法等については、上述した第一の電極と同様である。この対向電極は上述した第一の電極を陰極とした場合には陽極とする。逆に、上述した第一の電極を陽極とした場合には陰極とする。

以上の工程を経て有機EL素子が作成される。なお、上記各工程において蒸着法を用いれば、蒸着法だけで有機EL素子が作製することができ、設備面および生産時間面より有利であるため好ましい。

エージング工程

次に、上記製造工程を経て作製した有機EL素

子の陽極と陰極の間に電圧を印加してエージングを行なう。

さらに、発光機能とは、正孔と電子の再結合の場を提供し、発光させる機能をいう。

この場合、正孔注入性と電子注入性の能力に違いがあるてもよい。発光層の厚さは、5nm～5μmの範囲内とすることが好ましい。

正孔注入層および電子注入層は、必ずしも設ける必要はないが、発光性能向上のため設けることが好ましい。

正孔注入層は、より低い電界で正孔を発光層に輸送する材料で形成される。正孔の移動度は、 10^4 ～ 10^5 cm²/V·secの電場のもとで少なくとも 10^{-6} cm²/V·secの正孔移動係数を有することが好ましい。

電子注入層は、より低い電界で電子を発光層に輸送する材料で形成される。

発光層、正孔注入層および電子輸送層の形成方法としては、蒸着法、スパッタリング法、スピニコート法、キャスト法等があるが、均質かつ平滑

子の陽極と陰極の間に電圧を印加してエージングを行なう。

エージングとは、一般に、素子が安定動作するようになるまで適当な負荷を適当時間印加することをいい、本発明においては、電圧を印加して、リーク電流を発生させる領域を除去するとともに、素子内に貯った正孔や電子を除去することをいう。これにより有機EL素子に、安定動作を行なわせる。

エージングは、不活性気体(例えば、He, Ne, Ar等)、不活性液体(例えば、フッ素化炭化水素(フロリナート)等)あるいは大気中で行なう。この場合、これらの気体は乾燥状態であることが好ましく、さらに、これらの気体が流通していることが好ましい。

電圧を印加してエージングを行なう場合、印加電圧の波形は如何なるものであってもよく、特に制限されない。例えば、印加電圧およびその波形として、直流電圧(第1図(a))、交流電圧(同図(b))、矩形電圧(同図(c))、階段

状の電圧（同図（d））等が挙げられる。さらに、これらの波形の組合せ（波形関数の和や積）によって得られる波形であってもよい。

電圧の印加は、順電圧および逆電圧の双方の電圧が素子に印加されるように行なうことが好ましく、さらに、順電圧および逆電圧の電圧印加で一回のエージングを構成するものとし、このエージングの回数を一回以上とするのが好ましい。この場合、例えば、第1図（e）に示すように、エージングの回数毎に印加する電圧の大きさを変えてエージングを行なうことが好ましい。

ここで、順電圧とは、陽極が陰極に対し正の電圧である場合をいい、逆電圧とは、陽極が陰極に対し負の電圧である場合をいう。例えば、第2図に示すように、金属電極1（陰極）／発光層2／正孔注入層3／ITO電極4（陽極）で構成される有機EL素子において、順電圧とは、陽極（ITO電極）が陰極（金属電極）に対し正の電圧である場合（第2図（a））をいい、逆電圧とは、陽極（ITO電極）が陰極（金属電極）に対し負の電圧

である場合（第2図（b））をいう。

印加電圧の大きさとしては、電圧印加時に素子に 10^4 V/cm から 10^7 V/cm の電界がかかるような大きさとすることが好ましい。また印加時間は一秒以上とすることが好ましい。

上記エージング工程において、エージング時（電圧印加時）に素子の電圧電流特性を測定することにより、素子の品質検査および品質保証を行なうことも可能である。すなわち、素子は、正電圧印加時にのみ発光し、逆電圧印加時には発光しない。このエージング時（電圧印加時）に素子の電圧電流特性を測定すると、エージング工程により負電圧印加時の電流値が低下し、リーク電流成分の低下および素子の安定化の程度を知ることができるので、素子の安定駆動の指標とすることができる。

また、上記エージング工程は、バイポーラ電極によって行なうことができる所以、真空槽等の製造ライン内に組み込むことが容易であり、設備的な負担も少なくて済み、かつ、エージング工程に

費す時間は短時間で足りるため生産時間（スループット）に与える影響も小さくて済む。

【実施例】

以下、実施例にもとづき本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

25mm × 75mm × 1.1mm のサイズのガラス基板上に ITO電極を蒸着法にて 100nm の厚さで成膜したものを透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置（日本真空技術製）の基板ホルダに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ボードに N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス-(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-シアミン (TPDA) を 200mg 入れ、また違うモリブデン製の抵抗加熱ボードに 1,4-ビス(2,2-ジ-p-トリルビニル)キシレン (OTVX) を 200mg 入れて、真空槽を 1×10^{-4} Pa まで減圧した。

その後、TPDA入りの前記ボードを 215~220 °C まで加熱し、TPDAを蒸着速度 0.1~0.3nm/s で透明支持基板上に蒸着して、膜厚 70nm の正孔注入層

を成膜させた。このときの基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートより OTVX を発光層として 60nm 構造層蒸着した。蒸着条件はポート温度が 235°C で蒸着速度が 0.1~0.2nm/s、基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダに固定した。

次に、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン 1g を入れ、また違うモリブデン製の抵抗加熱ポートにインジウム 500mg を蒸着した。その後、真空槽を 2×10^{-4} Pa まで減圧してから、インジウムを 0.03~0.08nm/s の蒸着速度で、同時に抵抗加熱法によりもう一方のモリブデン製ポートからマグネシウムを 1.7~2.8nm/s の蒸着速度で蒸着し始めた。マグネシウム、インジウムのポート温度はそれぞれ 500°C、800°C 程度であった。

上記条件で、マグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に 150nm 構造層蒸着し対向電

極とした。

大気中にて、この素子に、ITO電極を陽極、金属電極を陰極として、直流電界を 0v/cm から $7.7 \times 10^5 \text{ v/cm}$ まで $3.85 \times 10^4 \text{ v/cm}$ 間隔で2秒づつ印加し、電圧電流特性を測定しながら、エージングを行なった。さらに、 0v/cm から $-7.7 \times 10^5 \text{ v/cm}$ まで $-3.85 \times 10^4 \text{ v/cm}$ 間隔で2秒づつ印加し、同様に電圧電流特性を測定しながら、エージングを行なった。

そして、この工程を再度繰り返した。第3図にそれぞれ一回目、二回目の電圧電流特性を示す。この測定から素子の駆動の安定化が図れたことが判った。この後、直流電界 $6.9 \times 10^5 \text{ v/cm}$ を10分間印加し、エージングを行なった。

以上の工程後、大気中にて、素子に直流電界 $7.7 \times 10^5 \text{ v/cm}$ を印加して、フォトダイオードにて輝度の低下の加速試験を行なった。その結果を第4図に示す。

比較例

実施例と同時に積層作製した素子を、実施例の

る印加電圧の波形の態様を示す図、第2図(a)および(b)は同じく順電圧および逆電圧の態様を示す図、第3図(a)～(d)はそれぞれ一回目、二回目のエージング後の電圧電流特性を示すグラフ、第4図は輝度低下の加速試験の結果を示すグラフである。

出願人 出光興産株式会社

代理人 弁理士 渡辺 喜平

エージング工程（電圧電流特性測定を伴なうもの）を行なわず、大気中にて、直流電界 $6.9 \times 10^5 \text{ v/cm}$ を10分間印加して、エージングを行なった。

その後、実施例と同様の条件下にて、輝度の低下の加速試験を行なった。その結果を第4図に示す。

第4図から明らかなように、電界印加1時間後の輝度は、実施例で初期輝度の80%、比較例で初期輝度の60%であり、本発明により素子の劣化を抑えることができる事が判る。

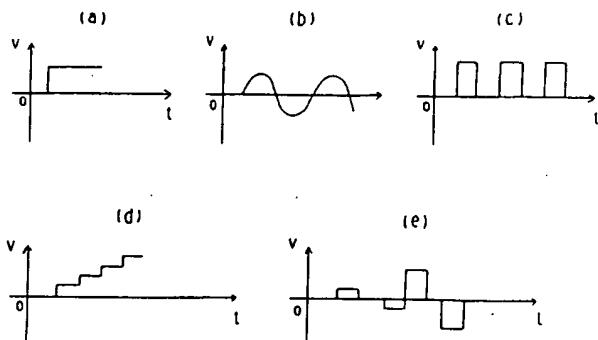
【発明の効果】

以上説明したように本発明の有機EL素子の製造方法によれば、エージング工程によりリーク電流を発生させる領域が除去され、また、素子内に貯った正孔や電子が除去されるため、安定動作および初期劣化の少ない有機EL素子の製造が可能となる。

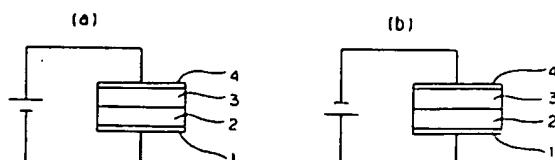
4. 図面の簡単な説明

第1図(a)～(e)はエージング工程における

第1図



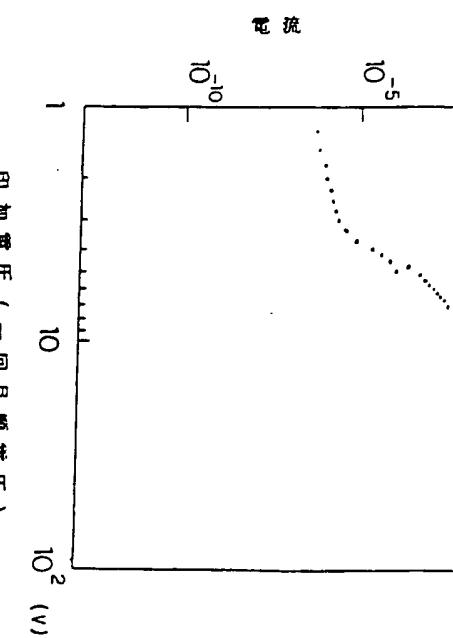
第2図



第3図

(a)

(c)

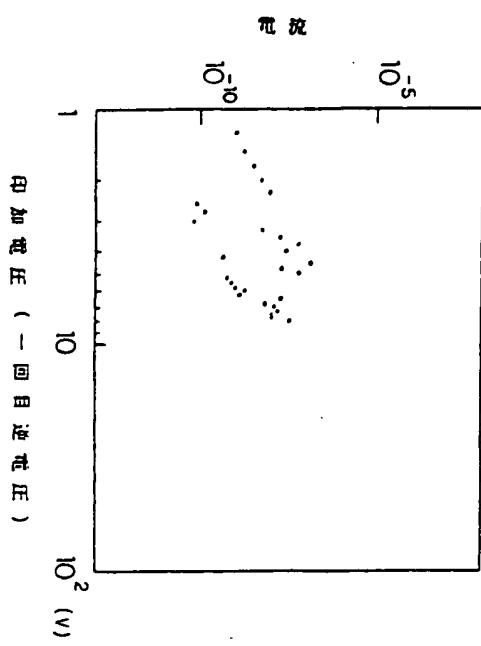


印加電圧 (一回目逆電圧)

(a)

第3図

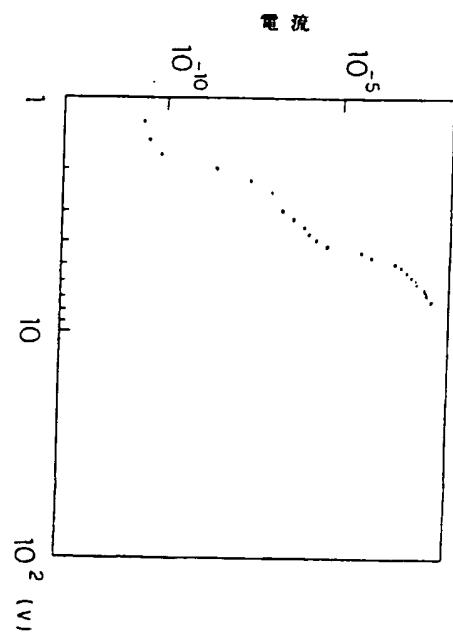
(b)



印加電圧 (一回目逆電圧)

第3図

(d)

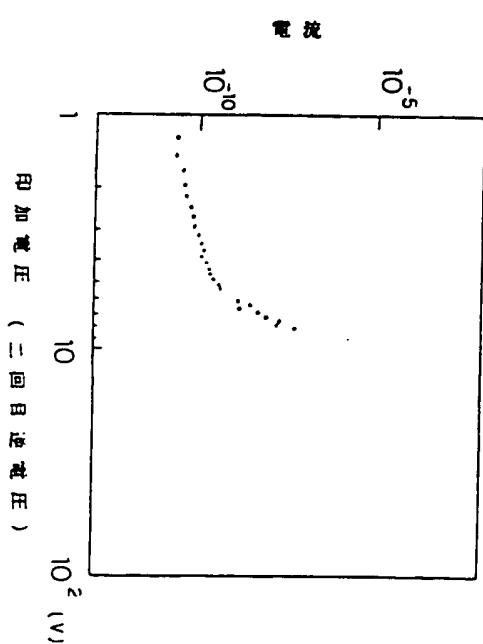


印加電圧 (二回目逆電圧)

(a)

第3図

(d)



印加電圧 (二回目逆電圧)

